

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-099282

(43)Date of publication of application : 30.04.1988

(51)Int.Cl.

C09J 5/00

B29C 65/42

C08J 5/12

C09J 3/16

// B29K 79:00

(21)Application number : 61-246114

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1986

(72)Inventor : MATSUURA SHUICHI  
MIYADERA YASUO

## (54) BONDING OF POLYIMIDE FORMED ARTICLE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain polyimide formed article laminates, etc., with high adhesiveness, by coating a polyimide varnish, etc., on the specifically treated surface of a polyimide formed article followed by drying and then superposing thereon an adherend to carry out a hot pressing.

CONSTITUTION: First, at least part of the surface of a polyimide formed article such as polyimide film is treated with a solution containing a basic compound (pref. KOH or NaOH) followed by treatment with a silane coupling agent (pref.  $\gamma$ -mercaptopropyl trimethoxysilane or  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane) and then performing heat treatment (pref. at 150W250° C for 5W20min). Thence, a polyimide or polyamic acid varnish is coated on said treated surface followed by drying to form a hot-melt type adhesive layer. An adherend is then superposed on this layer followed by hot pressing at temperatures higher than the softening point of said adhesive, thus accomplishing the objective bonding of the polyimide formed product.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-99282

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)4月30日
C 09 J 5/00	J G Y	8016-4J	
B 29 C 65/42		7365-4F	
C 08 J 5/12	C F G	8720-4F	
C 09 J 3/16	J G C	6681-4J	
// B 29 K 79:00			審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミド成形品の接合法

⑯ 特 願 昭61-246114

⑰ 出 願 昭61(1986)10月16日

⑱ 発 明 者 松 浦 秀 一 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 宮 寺 康 夫 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

明細書

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

ポリイミド成形品の接合法

2. 特許請求の範囲

1. 表面を塩基性化合物を含む溶液で処理した後、シランカップリング剤で処理し、ついで熱処理したポリイミド成形品の処理面にポリイミドワニスまたはポリアミド酸ワニスを塗布、乾燥して熱溶融可能な接着剤層を形成し、その上に任意の被着体を重ねて接着剤の軟化点以上の温度で加圧、加熱することを特徴とするポリイミド成形品の接合法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリイミド成形品の接合法に関し、さらに詳しくは、接着力の優れた根層品を与えるポリイミド成形品の接合法に関する。

ポリイミド成形品、特にポリイミドフィルムは電気絶縁材料として広く用いられている。例えばポリイミドフィルムを銅箔等の金属箔に接着してフレキシブル配線板が製造されており、接着剤としては特開昭50-34640号公報に示されているようにアクリル系接着剤が用いられてきた。しかし、アクリル系接着剤は耐熱性が低く、ポリイミドフィルム本来の耐熱性を十分生かしていなかった。そこでポリイミドフィルムの耐熱性を生かすため、ポリイミド接着剤が開発された(例えば特開昭61-60755号公報参照)。ところがポリイミド接着剤は閉環時に水を発生するため、複雑かつ長時間の乾燥が必要であったり、弾性率が高いために剥離強さが低い等の欠点がある。接着力を改善するためにサンドブラスト等でポリイミドフィルムの表面を機械的に粗化したり、プラズマ処理等が試みられている(特開昭59-218789号公報)。しかし、機械的粗化では接着力は十分でなく、プラズマ処理では若干の効果は

あるものの高価な装置が必要であり、また処理効果も短時間で低下するという欠点がある。一方、特公昭52-36778号公報に示されているように、ポリイミドフィルムをアルカリで処理した後、アルカリ金属よりもイオン化傾向の小さい金属塩で再度処理する方法もあるが、この方法では重金属を使用することや、また特定のポリイミド接着剤に対しては効果はあるものの、他の多くのポリイミド接着剤に対して効果が不十分である等の欠点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記の如き従来技術の欠点を解消し、十分な接着力を得ることのできるポリイミド成形品の接合法を提供せんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明のポリイミド成形品の接合法は、表面を塩基性化合物を含む溶液で処理した後、シランカップリング剤で処理し、ついで熱処理したポリイ

ミド成形品の処理面にポリイミドワニスまたはポリアミド酸ワニスを塗布、乾燥して熱溶融可能な接着剤層を形成し、その上に任意の被着体を重ねて接着剤の軟化点以上の温度で加圧、加熱することを特徴とする。

本発明方法において用いられるポリイミド成形品はフィルムその他、フレキシブル印刷配線板、積層板等、ポリイミド樹脂が表面に露出しているものであればよい。またポリイミドとしては、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド等、イミド構造を含むものであればよい。

本発明方法に用いられる塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、および水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の四級アンモニウム水酸化物が好ましく、特に好ましくは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムである。

上記の塩基性化合物を溶解する溶媒としては水、

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコールおよび水とアルコールの混合溶媒が好ましい。

塩基性化合物を含む溶液中の塩基性化合物の濃度およびポリイミド成形品を処理する温度、時間は望みの処理程度によって決定され、特に限定はされないが、一般的には濃度は0.1~50重量%、温度は室温ないし80℃、時間は0.1分ないし1時間である。この塩基性化合物を含む溶液によるポリイミド成形品の表面処理は、例えばポリイミド成形品を該溶液中に浸漬するか、アプリケーション、ドクターナイフ等を用いて流延塗布する等、公知の方法を用いればよい。塩基性化合物を含む溶液で処理した後、シランカップリング剤で処理する前に、塩酸、硫酸、酢酸等の酸溶液で処理してもよい。

本発明方法に用いられるシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロ

ピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、 $p$ -アミノフェニルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、1-トリメトキシシリル-2-(アミノメチル)フェニルエタン等のアミノシランが用いられるが、中でもメルカプトシランおよびアミノシランが好ましく、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

シランカップリング剤による処理は、塩基性化合物を含有する溶液による処理後行われ、処理方法としては、例えばポリイミド成形品をシランカ

ップリング剤溶液中に浸漬するか、アプリケーション、ドクターナイフ等を用いて流延塗布する等、公知の方法を用いればよい。

シランカップリング剤を溶解する溶媒としては、水、アルコール、アセトン、酢酸エチル、トルエン等、シランカップリング剤を溶解するものであれば何でもよいが、水、アルコール、アセトンが中でも好ましい。

シランカップリング剤溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定はされないが、0.01～30重量%が好ましく、0.1～5重量%が特に好ましい。0.01重量%未満の濃度ではシランカップリング剤処理による効果が乏しく、また30重量%を超えても効果が弱くなる。処理する温度、時間は特に制限はないが、一般的には室温で0.5～10分浸漬するか、塗布後、室温で0.5～10分放置すれば十分である。

シランカップリング剤による処理後、熱処理を行うが、熱処理の温度および時間はシランカップリング剤溶液の溶媒を乾燥できる条件以上が必要

であり、一般的には80℃以上の温度で1～60分間行うことが好ましい。特に好ましくは150～250℃の温度で5～20分間行う。

次いで、上記のようにして処理したポリイミド成形品の処理面にポリイミドワニスまたはポリアミド酸ワニスを塗布、乾燥して熱溶融可能な接着剤層を形成する。

ポリイミドワニスに用いられるポリイミドとしては、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド等、イミド構造を含むものであればよく、中でも軟化点が400℃以下のものが好ましい。

また、ポリアミド酸ワニスに用いられるポリアミド酸としては、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド等、イミド構造を有するポリイミドの前駆体であればよい。中でも、軟化点が400℃以下のポリイミドの前駆体であることが好ましい。

ポリイミドワニスまたはポリアミド酸ワニスの溶剤としては、N-メチルピロリドン、ジグライ

ム、ポリイミドまたはポリアミド酸を溶かすものであれば特に制限はないが、例えばN、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ブチロラクトン等の高沸点非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。またこれらの溶媒を単独あるいは2種以上を混合して用いてもよいし、さらにこれらにキシレン、トルエン、ベンゼン、フェノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、セロソルブ、メチルイソブチルケトン、クレゾール、ジオキサソ、シクロヘキサノン等の溶媒をポリアミド酸が析出しない範囲で添加して使用してもよい。

また、ワニス中のポリイミドまたはポリアミド酸の濃度は、特に制限されないが、5～40重量%、好ましくは10～30重量%とすることが接着被膜形成上好ましい。

表面処理したポリイミド成形品にポリイミドワ

ニスまたはポリアミド酸ワニスを塗布する方法としては、ポリイミドワニスまたはポリアミド酸ワニス中に成形品を浸漬するか、アプリケーション、ドクターナイフ等を用いて流延塗布する等、公知の方法を用いればよい。

表面処理したポリイミド成形品に塗布したポリイミドワニスまたはポリアミド酸ワニスを乾燥し、接着剤層を形成せしめる条件は、溶剤の種類、ワニスがポリイミドワニスかポリアミド酸ワニスであるか等によって異なり、一義的には決められないが、一般的には50℃～400℃の温度で0.1～5時間乾燥させる。すなわち、ワニスですでに閉鎖したポリイミドのワニスであれば50～200℃の温度で0.1～1時間乾燥させ、溶剤を揮散させるだけでよい。一方、ワニスがポリアミド酸ワニスである場合は、乾燥後、接着剤層を形成した時点で閉鎖してポリイミド化していることが、接着時の乾燥工程を省くために好ましく、従って、ポリイミド化させるため、100～400℃の温度で0.1～5時間加熱することが特に好ましい。

このようにして接着剤層を形成したポリイミド成形品の接着剤層側に任意の被着体を重ね、加圧、加熱することにより、強固な接着力を有する積層品を得ることができる。

被着体としては、ポリイミド成形品、銅箔、アルミ箔等の金属箔、銅板、鉄板、アルミ板、ステンレス板、42アロイ板等の金属板等、何でもよい。

また、加圧、加熱の条件は、接着剤層の物性に依りて異なるが、一般的には、温度は接着剤の軟化点以上、好ましくは接着剤の軟化点以上熱分解開始温度未満であり、圧力は $0.1 \text{ kg/cm}^2 \sim 1.00 \text{ kg/cm}^2$ である。この接着方法は特に限定はされないが、例えば、接着剤層に任意の被着体を重ね、ロールラミネート、プレスあるいはオートクレーブ中で加熱、加圧することにより行うことができる。

#### (実施例)

以下に実施例を示して本発明を更に詳細に説明

燥して接着剤層を形成した。この上に $35 \mu\text{m}$ 片面粗化銅箔を重ねて $275^\circ\text{C}$ 、 $50 \text{ kg/cm}^2$ で30分間プレスして銅張基板を得た。この銅張基板のカブトンとポリイミド接着剤間の $90^\circ$ 引き割がし強さは $0.83 \text{ kg/cm}$ であった。

#### 比較例1

$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを用いない以外は実施例1と同様にして銅張基板を得た。この銅張基板のカブトンとポリイミド接着剤間の $90^\circ$ 引き割がし強さは $0.04 \text{ kg/cm}$ と非常に弱いものであった。

#### 比較例2

何も処理しないカブトンを用いた他は実施例1と同様にして銅張基板を得た。この銅張基板のカブトンとポリイミド接着剤間の $90^\circ$ 引き割がし強さは $0.05 \text{ kg/cm}$ と非常に弱いものであった。

#### 実施例2

するが、本発明の範囲はこれら例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

カブトン200H(デュポン社製、 $50 \mu\text{m}$ ポリイミドフィルム)を水酸化カリウム30%水溶液に室温で10分間浸漬後、水洗した。つぎに $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン1%アセトン溶液に室温で30秒間浸漬した後、 $200^\circ\text{C}$ で10分間乾燥した。

一方、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.4g、m-トルイレンジアミン12.2g、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン43.2gをN-メチルピロリドン480gに溶解し、 $180^\circ\text{C}$ で6時間加熱した後、N, N'-ジフェニルメタンビスマレイミド11.3gを溶解し、ポリイミドワニスを得た。ワニス中のポリイミドの濃度は20重量%であった。得られたワニスを前述の表面処理したカブトン上にアプリケーションを用いて流延し、 $80^\circ\text{C}$ で10分間、次いで $200^\circ\text{C}$ で1.5時間乾

カブトン200Hを水酸化ナトリウム30%水溶液に室温で30分間浸漬後、水洗した。つぎに $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン5%アセトン溶液に30秒間浸漬後、 $250^\circ\text{C}$ で10分間乾燥した。この表面処理したカブトン上に実施例1と同様にして接着剤層を形成し、もう1枚の表面処理したカブトンを重ねて $275^\circ\text{C}$ 、 $50 \text{ kg/cm}^2$ で30分間プレスして積層品を得た。この積層品のカブトンとポリイミド接着剤間の $90^\circ$ 引き割がし強さは $0.92 \text{ kg/cm}$ であった。

#### 実施例3

当モルのエチレンビストリメリート二酸無水物とビス〔4-(m-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホンを用いてN-メチルピロリドン中で $180^\circ\text{C}$ で6時間反応させてポリイミドワニスを得た。このワニスの濃度は20重量%であった。このワニスを用いて実施例1と同様にして接着剤付カブトンを作製し、 $35 \mu\text{m}$ 片面粗化銅箔を重ねて $200^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ kg/cm}^2$ で30分間プレスして

特開昭63-99282 (5)

銅張基板を作製した。この銅張基板のカブトンとポリイミド接着剤間の90°引き剥がし強さは0.72 kg/cmであった。

以上詳細に述べた如く、本発明の接合法によれば強固な接着力を有するポリイミド成形品の積層品を得ることができ、その工業的価値は大である。

実施例4

代理人 弁理士 廣瀬 章

当モルの3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3, 3'-ジアミノジフェニルケトンとをジグリム中でエタノールを適宜添加しながら15℃で24時間攪拌してポリイミド酸ワニスを得た。このワニスの濃度は15重量%であった。このワニスを実施例1と同様にして処理したカブトン上にアプリケータを用いて流延し、100℃で30分間、220℃で60分間乾燥して接着剤層を形成した。この上に35μm片面粗化銅箔を重ねて330℃、30 kg/cmで30分間プレスして銅張基板を得た。この銅張基板のカブトンとポリイミド接着剤間の90°引き剥がし強さは0.65 kg/cmであった。

(発明の効果)